

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-35961

(P2003-35961A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/32		G 0 3 F 7/32	2 H 0 2 5
7/038	6 0 1	7/038	6 0 1 2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 6 9 B 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-223803 (P2001-223803)

(22) 出願日 平成13年7月25日 (2001.7.25)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 遠藤 政孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 森田 清之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100077931

弁理士 前田 弘 (外7名)

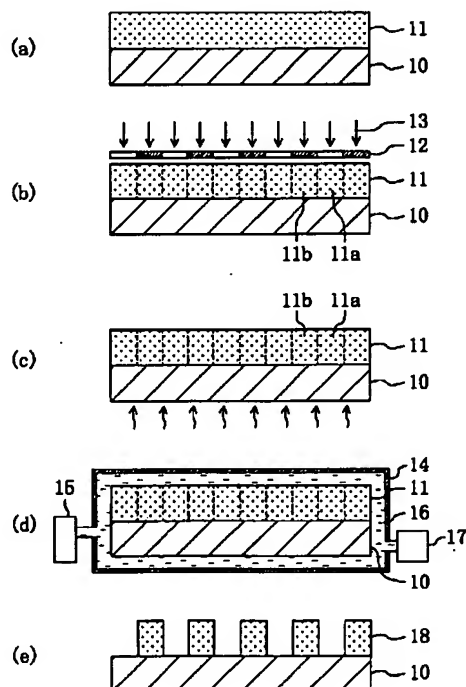
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 レジストパターンにパターン倒れが発生しないようにする。

【解決手段】 フッ素原子及び親水性基を含むベースポリマーと、架橋剤と、酸発生剤とを有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜11を形成した後、該レジスト膜11にフォトマスク12を介してF₂ レーザ光13を照射してパターン露光を行なう。パターン露光されたレジスト膜11に対して超臨界流体16中で現像を行なって、レジスト膜11の未露光部11bからなるレジストパターン18を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素原子及び親水性基を含むベースポリマーと、架橋剤と、酸発生剤とを有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜にフォトマスクを介して露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光された前記レジスト膜に対して超臨界流体中で現像を行なって、前記レジスト膜の未露光部からなるレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 親水性基を含むベースポリマーと、フッ素原子を含む架橋剤と、酸発生剤とを有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜にフォトマスクを介して露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光された前記レジスト膜に対して超臨界流体中で現像を行なって、前記レジスト膜の未露光部からなるレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 前記ベースポリマーはフッ素原子を含むことを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

【請求項4】 前記架橋剤はメラミン化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

【請求項5】 前記超臨界流体は、臨界温度以上で且つ臨界圧力以上の状態にある流体であることを特徴とする請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

【請求項6】 前記超臨界流体は、二酸化炭素の超臨界流体であることを特徴とする請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

* 30

ポリ(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート(50mol%)—メバロニック
ラクトンメタクリレート(50mol%)) (ベース樹脂) 1.0g
トリフェニルスルフォニウムトリフレート(酸発生剤) 0.03g
アロピレングリコールメチルエーテルアセテート(溶媒) 4.0g

【0007】次に、図4(a)に示すように、基板1の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.25 μ mの厚さを持つレジスト膜2を形成した後、図4(b)に示すように、レジスト膜2に対して所望のパターンを有するフォトマスク3を介して、開口数：NAが0.60であるF₂レーザ露光装置から出射されたF₂レーザ光4を照射してパターン露光を行なう。

【0008】次に、図4(c)に示すように、基板1をホットプレート(図示は省略している)により105℃の温度下で90秒間加熱することにより、レジスト膜2に対して露光後加熱(PEB)を行なう。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aは、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bは、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

※ 50

*【請求項7】 前記超臨界流体はフローしていることを特徴とする請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体集積回路の製造プロセスに用いられるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路の製造プロセスにおいては、半導体素子の微細化に伴ってリソグラフィによるレジストパターンの微細化が必須となっている。これに伴って、露光光の短波長化が進められており、最近では、F₂レーザ光(波長：157nm帯)を用いるパターン形成が有望視されている。この波長帯の露光光を用いると、0.1 μ m以下の微細なパターン幅を有するパターン形成も可能になってくる。

【0003】ところが、現在のところ、F₂レーザ光に適したパターン形成材料(レジスト材料)が提案されていないので、F₂レーザ光を用いるパターン形成方法においては、ArFエキシマレーザ光に適したパターン形成材料(アクリル系ポリマーよりなるベース樹脂を有する材料)を用いている。

【0004】以下、従来のパターン形成方法として、ベース樹脂としてアクリル系ポリマーを有する化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜にF₂レーザ光を用いてパターン露光を行なう方法について、図4(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0005】まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0006】

※【0009】次に、レジスト膜2に対して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイドよりなるアルカリ性現像液により現像を行なうと、図4(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部2bからなり、0.08 μ mのパターン幅を有するレジストパターン5が得られる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが、図4(d)に示すように、現像後のリンス工程において、レジストパターン5はリンス液が乾燥する際の表面張力によって倒れてしまうという問題がある。パターン倒れが起きたレジストパターン5を用いて配線を形成すると、配線の形状が劣化するなどの問題が発生する。

【0011】前記に鑑み、本発明は、レジストパターンにパターン倒れが発生しないようにすることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本発明に係る第1のパターン形成方法は、フッ素原子及び親水性基を含むベースポリマーと、架橋剤と、酸発生剤とを有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜にフォトマスクを介して露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜に対して超臨界流体中で現像を行なう工程と、レジスト膜の未露光部からなるレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0013】本発明に係る第2のパターン形成方法は、親水性基を含むベースポリマーと、フッ素原子を含む架橋剤と、酸発生剤とを有する化学増幅型レジスト材料よりなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜にフォトマスクを介して露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜に対して超臨界流体中で現像を行なう工程と、レジスト膜の未露光部からなるレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0014】本発明に係る第1又は第2のパターン形成方法によると、化学増幅型レジスト材料のベース樹脂に親水性基が含まれているため、レジスト膜の露光部においては親水性基が架橋剤と結合して疎水性に変化するので、露光部は超臨界流体中に溶け出す一方、レジスト膜の未露光部においては親水性基が架橋剤と結合しないので、未露光部は超臨界流体との相溶性が悪く超臨界流体中に溶け出さない。従って、レジスト膜の未露光部からなるボジ型のレジストパターンを得ることができる。

【0015】この場合、パターン露光されたレジスト膜に対して超臨界流体中で現像を行なうため、レジストパターンに表面張力が働かないので、レジストパターンにパターン倒れが発生しない。

【0016】また、化学増幅型レジスト材料にフッ素原子が含まれており、フッ素原子は疎水性であるから、レジスト膜の露光部のフッ素原子は超臨界流体中に良く溶け出すので、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストが向上する。

【0017】さらに、化学増幅型レジスト材料にフッ素原子が含まれているため、露光光としてF₂ レーザ光を用いる場合には、レジスト膜のF₂ レーザ光に対する透*

*過性が高くなるので、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストが向上する。

【0018】従って、第1又は第2のパターン形成方法によると、良好な断面形状を持つレジストパターンを得ることができる。

【0019】第2のパターン形成方法において、ベースポリマーはフッ素原子を含むことが好ましい。

【0020】このようにすると、レジスト膜の露光部と未露光部とのコントラストが一層向上する。

10 【0021】第1又は第2のパターン形成方法において、架橋剤はメラミン化合物であることが好ましい。

【0022】このようにすると、レジスト膜の露光部において、メラミン化合物よりなる架橋剤は親水性基と結合して親水性基を確実に疎水性に変化させる。

【0023】第1又は第2のパターン形成方法において、超臨界流体は、臨界温度以上で且つ臨界圧力以上の状態にある流体であることが好ましい。

【0024】このようにすると、レジストパターンのパターン倒れをより確実に防止することができる。

20 【0025】第1又は第2のパターン形成方法において、超臨界流体は、二酸化炭素の超臨界流体であることが好ましい。

【0026】このようにすると、超臨界流体を簡易且つ確実に得ることができる。

【0027】第1又は第2のパターン形成方法において、超臨界流体はフローしていることが好ましい。

【0028】このようにすると、超臨界流体中に溶け出した疎水性の親水性基及びフッ素原子は、フローしている超臨界流体と共に外部に排出されるため、超臨界流体中に効率良く溶け出す。

【0029】

【発明の実施の形態】(第1の実施形態)以下、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図1(a)～(e)を参照しながら説明する。第1の実施形態は、フッ素原子及び親水性基を含むベース樹脂を有する化学増幅型レジスト材料を用いるものである。

【0030】まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0031】

ポリ(テトラフルオロエチレン(50mol%)－ノルボルネン(30mol%)－メタクリル酸(20mol%)) (ベース樹脂) 1.0g
ヘキサメトキシメチルメラミン (架橋剤) 0.2g
トリフェニルスルフォニウムトリプレート (酸発生剤) 0.03g
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (溶媒) 4.0g

【0032】次に、図1(a)に示すように、基板10の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.25μmの厚さを持つレジスト膜11を形成した後、図1(b)に示すように、レジスト膜11に対して所望のパターンを有するフォトマスク12を介して、開口数：NAが0.60であるF₂ レーザ露光装置から出射され※50

※たF₂ レーザ光13を照射してパターン露光を行なう。

【0033】次に、図1(c)に示すように、基板10をホットプレート(図示は省略している)により105℃の温度下で90秒間加熱することにより、レジスト膜11に対して露光後加熱(PEB)を行なう。

【0034】次に、図1(d)に示すように、基板10

をチャンバー14の内部に移送した後、該チャンバー14の内部に、二酸化炭素(CO₂)の超臨界流体を貯留しているポンプ15から超臨界流体16を供給すると共に、チャンバー14内の超臨界流体16を排出ポンプ17により外部に排出する。これにより、チャンバー14内の超臨界流体16は、フローし続けると共に40℃の温度下で80気圧に保たれている。

【0035】このようにすると、化学増幅型レジスト材料のベース樹脂に親水性基が含まれているため、レジスト膜11の露光部11aにおいては親水性基が架橋剤と結合して疎水性に変化するので、露光部11aは超臨界流体中に溶け出す一方、レジスト膜11の未露光部11bにおいては親水性基が架橋剤と結合しないので、未露光部11bは超臨界流体16との相溶性が悪く超臨界流体16中に溶け出さない。従って、図1(e)に示すように、レジスト膜11の未露光部11bからなり、0.08μmのパターン幅を有するボジ型のレジストパターン18を得ることができる。

【0036】この場合、パターン露光されたレジスト膜11に対して超臨界流体16中で現像を行なうため、レジストパターン18に表面張力が働かないので、レジストパターン18にパターン倒れが発生しない。

【0037】また、ベース樹脂にフッ素原子が含まれており、フッ素原子は疎水性であるから、レジスト膜11の露光部11aのフッ素原子は超臨界流体16中に良く溶け出すので、レジスト膜11の露光部11aと未露光部11bとのコントラストが向上する。

【0038】また、超臨界流体16中に溶け出した疎水性の親水性基及びフッ素原子は、フローしている超臨界流体16と共に外部に排出されるため、超臨界流体16中に効率良く溶け出す。

【0039】さらに、ベース樹脂にフッ素原子が含まれているため、レジスト膜11のF₂レーザー光13に対す

*
ポリ(ノルボルネン(40mol%)ー無水マレイン酸(40mol%)ーメタクリル酸(20mol%)) (ベース樹脂) 1.0g
ヘキサ(トリフルオロメトキシメチル)メラミン(架橋剤) 0.2g
トリフェニルスルフォニウムトリプレート(酸発生剤) 0.03g
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(溶媒) 4.0g

【0046】次に、図2(a)に示すように、基板20の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.25μmの厚さを持つレジスト膜21を形成した後、図2(b)に示すように、レジスト膜21に対して所望のパターンを有するフォトマスク22を介して、開口数：NAが0.60であるF₂レーザー露光装置から出射されたF₂レーザー光23を照射してパターン露光を行なう。

【0047】次に、図2(c)に示すように、基板20をホットプレート(図示は省略している)により105℃の温度下で90秒間加熱することにより、レジスト膜21に対して露光後加熱(PEB)を行なう。

【0048】次に、図2(d)に示すように、基板20※50

*る透過性が高くなるので、レジスト膜11の露光部11aと未露光部11bとのコントラストが向上する。

【0040】従って、第1の実施形態によると、良好な断面形状を持つレジストパターンを得ることができる。

【0041】尚、第1の実施形態においては、40℃の温度下で80気圧に保たれている超臨界流体16中で現像を行なったが、これに代えて、28℃の温度下で80気圧の亜臨界状態にある超臨界流体中で40秒間の現像を行なってレジストパターンを形成した後、超臨界流体16を加熱して、レジストパターンを40℃の温度下で80気圧の超臨界状態にある超臨界流体中で10秒間保持し、その後、超臨界流体を常圧にまで減圧してもよい。このようにすると、28℃の温度下で80気圧の亜臨界状態にある超臨界流体中では、超臨界流体は高密度になるため、現像時間を短縮することができる。この場合、現像後に超臨界流体を40℃に昇温するため、チャンバー14の内部において異相界面が形成されないで、レジストパターンに表面張力が生じることはない。

【0042】ところで、超臨界流体とは、狭義には臨界温度(T_c)以上かつ臨界圧力(P_c)以上の状態にある流体のことを指すが、ここでは、臨界温度(T_c)以上又は臨界圧力(P_c)以上の状態にある流体(一般には亜臨界流体と呼ばれる)も含む広義の超臨界流体を意味する。尚、二酸化炭素の臨界温度(T_c)は31.0℃であり、臨界圧力(P_c)は72.9気圧である。

【0043】(第2の実施形態)以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法について、図2(a)～(e)を参照しながら説明する。第2の実施形態は、親水性基を含むベース樹脂とフッ素原子を含む架橋剤とを有する化学増幅型レジスト材料を用いるものである。

【0044】まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0045】

※をチャンバー24の内部に移送した後、該チャンバー24の内部に、40℃の温度下で80気圧に保たれている二酸化炭素の超臨界流体26を供給する。

【0049】このようにすると、化学増幅型レジスト材料のベース樹脂に親水性基が含まれているため、レジスト膜21の露光部21aにおいては親水性基が架橋剤と結合して疎水性に変化するので、露光部21aは超臨界流体中に溶け出す一方、レジスト膜21の未露光部21bにおいては親水性基が架橋剤と結合しないので、未露光部21bは超臨界流体26との相溶性が悪く超臨界流体26中に溶け出さない。従って、図2(e)に示すように、レジスト膜21の未露光部21bからなり、0.

0.8 μm のパターン幅を有するポジ型のレジストパターン28を得ることができる。

【0050】この場合、パターン露光されたレジスト膜21に対して超臨界流体26中で現像を行なうため、レジストパターン28に表面張力が働かないので、レジストパターン28にパターン倒れが発生しない。

【0051】また、架橋剤にフッ素原子が含まれており、フッ素原子は疎水性であるから、レジスト膜21の露光部21aのフッ素原子は超臨界流体26中に良く溶け出すので、レジスト膜21の露光部21aと未露光部21bとのコントラストが向上する。

【0052】さらに、架橋剤にフッ素原子が含まれているため、レジスト膜21のF₂ レーザ光23に対する透*

ポリ(ノルボルネン-5-メチレンヘキサフルオロイソプロピルアルコール(50mol%) - 無水マレイン酸(50mol%)) (ベース樹脂) 1.0g
ヘキサメトキシメチルメラミン(架橋剤) 0.2g
トリフェニルスルフォニウムトリフレート(酸発生剤) 0.03g
アロピレングリコールメチルエーテルアセテート(溶媒) 4.0g

【0057】次に、図3(a)に示すように、基板30の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.2 μm の厚さを持つレジスト膜31を形成した後、図3(b)に示すように、レジスト膜31に対して所望のパターンを有するフォトマスク32を介して、開口数: NAが0.60であるF₂ レーザ露光装置から出射されたF₂ レーザ光33を照射してパターン露光を行なう。

【0058】次に、図3(c)に示すように、基板30をホットプレート(図示は省略している)により105℃の温度下で90秒間加熱することにより、レジスト膜31に対して露光後加熱(PEB)を行なう。

【0059】次に、図3(d)に示すように、基板30をチャンバー34の内部に移送した後、該チャンバー34の内部に、40℃の温度下で80気圧に保たれている二酸化炭素の超臨界流体36を供給する。

【0060】このようにすると、化学増幅型レジスト材料のベース樹脂に親水性基が含まれているため、レジスト膜31の露光部31aにおいては親水性基が架橋剤と結合して疎水性に変化するので、露光部31aは超臨界流体中に溶け出す一方、レジスト膜31の未露光部31bにおいては親水性基が架橋剤と結合しないので、未露光部31bは超臨界流体36との相溶性が悪く超臨界流体36中に溶け出さない。従って、図3(e)に示すように、レジスト膜31の未露光部31bからなり、0.08 μm のパターン幅を有するポジ型のレジストパターン38を得ることができる。

【0061】この場合、パターン露光されたレジスト膜31に対して超臨界流体36中で現像を行なうため、レジストパターン38に表面張力が働かないので、レジストパターン38にパターン倒れが発生しない。

【0062】また、ベース樹脂にフッ素原子が含まれており、フッ素原子は疎水性であるから、レジスト膜31※50

* 過性が高くなるので、レジスト膜21の露光部21aと未露光部21bとのコントラストが向上する。

【0053】従って、第2の実施形態によると、良好な断面形状を持つレジストパターンを得ることができる。

【0054】(第3の実施形態)以下、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法について、図3(a)~(e)を参照しながら説明する。第3の実施形態は、フッ素原子及び親水性基を含むベース樹脂を有する化学増幅型レジスト材料を用いるものである。

【0055】まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0056】

※の露光部31aのフッ素原子は超臨界流体36中に良く溶け出すので、レジスト膜31の露光部31aと未露光部31bとのコントラストが向上する。

【0063】さらに、ベース樹脂にフッ素原子が含まれているため、レジスト膜31のF₂ レーザ光33に対する透過性が高くなるので、レジスト膜31の露光部31aと未露光部31bとのコントラストが向上する。

【0064】従って、第3の実施形態によると、良好な断面形状を持つレジストパターンを得ることができる。

【0065】尚、第3の実施形態においては、架橋剤にはフッ素原子が含まれていなかったが、これに代えて、フッ素原子を含む架橋剤、例えば(ヘキサ(トリフルオロメトキシメチル)メラミン)を用いてもよい。

【0066】このように、ベース樹脂及び架橋剤の両方がフッ素原子を含むと、レジスト膜31のF₂ レーザ光33に対する透過性が一層高くなるので、レジスト膜31の露光部31aと未露光部31bとのコントラストが一層向上する。

【0067】また、第1~第3の実施形態においては、超臨界流体として、二酸化炭素を単独で用いたが、これに代えて、二酸化炭素に、エントレーナとして、アルコール、炭化水素、エーテル又はカルボン酸などの有機溶剤を少量添加してもよい。このようにすると、疎水性の親水性基及びフッ素原子の超臨界流体中への溶け出しの効率を向上させることができる。

【0068】また、第1~第3の実施形態においては、二酸化炭素の超臨界流体を用いたが、これに代えて、水(H₂O)の超臨界流体(臨界温度: 374.2℃、臨界圧力: 218.3気圧)、又はアンモニア(NH₃)の超臨界流体(臨界温度: 132.3℃、臨界圧力: 111.3気圧)を用いてもよい。もっとも、二酸化炭素は、臨界温度及び臨界圧力が他の流体に比べて低い

で、超臨界状態にすることが容易である。

【0069】また、第1～第3の実施形態においては、露光光としてF₂ レーザ光を用いたが、これに代えて、紫外光、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、極紫外光（波長：5nm帯、13nm帯など）又は電子線などを用いてもよい。

【0070】

【発明の効果】本発明に係る第1又は第2のパターン形成方法によると、レジスト膜の露光部が超臨界流体中に溶け出す一方、レジスト膜の未露光部は超臨界流体中に溶け出さないので、レジスト膜の未露光部からなるボジ型のレジストパターンを得ることができる。

【0071】この場合、パターン露光されたレジスト膜に対して超臨界流体中で現像を行なうため、レジストパターンに表面張力が働かないので、レジストパターンにパターン倒れが発生しない。

【図面の簡単な説明】

【図1】（a）～（e）は第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】（a）～（e）は第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】（a）～（e）は第3の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図4】（a）～（d）は従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

10 基板

11 レジスト膜

11a 露光部

11b 未露光部

12 フォトマスク

13 F₂ レーザ光

14 チャンバー

15 ポンベ

16 超臨界流体

17 排出ポンプ

18 レジストパターン

10 基板

21 レジスト膜

21a 露光部

21b 未露光部

22 フォトマスク

23 F₂ レーザ光

24 チャンバー

26 超臨界流体

28 レジストパターン

30 基板

20 31 レジスト膜

31a 露光部

31b 未露光部

32 フォトマスク

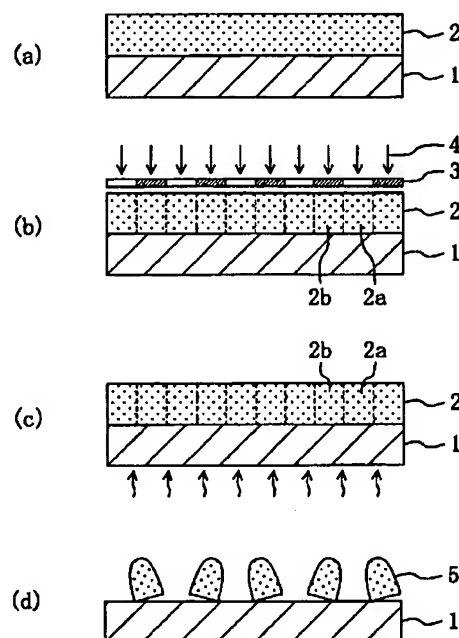
33 F₂ レーザ光

34 チャンバー

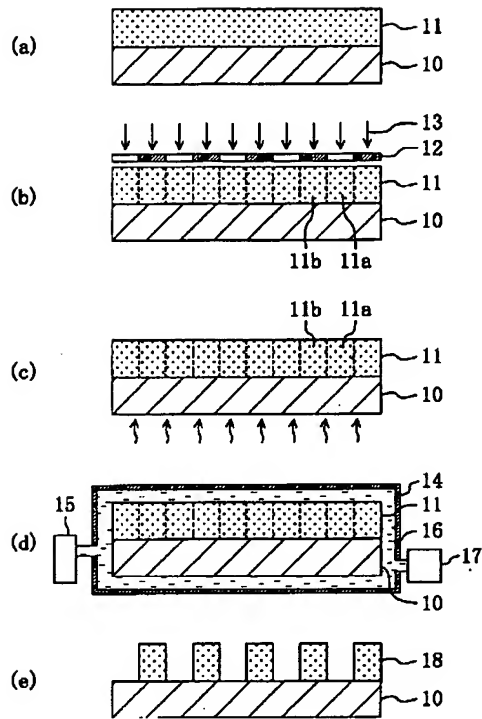
36 超臨界流体

38 レジストパターン

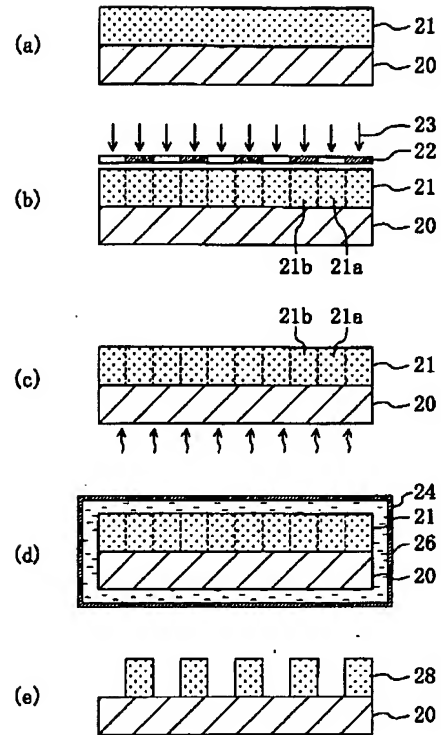
【図4】



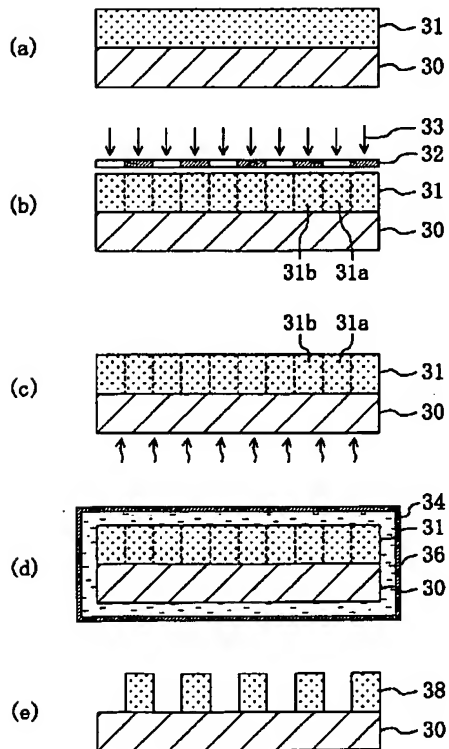
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 笹子 勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AB16 AC04 AC08 AD01
BE00 CB41 CC17 FA14
2H096 AA25 EA03 EA05 GA01 GA60
5F046 LA09 LA12 LA14